

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10281988

(43)Date of publication of application: 23.10.1998

(51)Int.Cl.

G01N 21/39

(21)Application number:
09091158

(71)Applicant:

NIPPON SANZO KK

(22)Date of filing: 09.04.1997

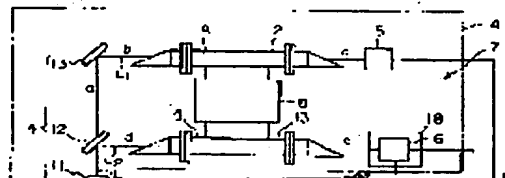
(72)Inventor:

GO SHIYOUKEN
MORISHITA JUNICHI
ISHIHARA YOSHIO
KIMIJIMA TETSUYA

(54) METHOD AND DEVICE FOR GAS ANALYSIS

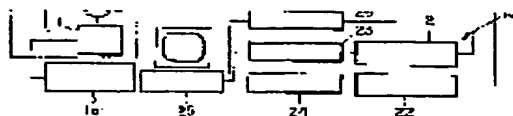
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To analyze impurity in the gas to be measured with high sensitivity by admitting two-divided laser beams into both the cells of the gas to be measured and cancel gas, which set pressure and so on in the same conditions, and measuring a difference in



absorption between them.

SOLUTION: A gas analyzer, which measures a small amount of H₂O in NH₃ gas, for example, is provided with a sample cell 2 which stores gas A to be measured, and a cell 13 for cancel which stores cancel gas B which is NH₃ gas not including H₂O. Both the cells have the same optical characteristics, and their pressure and flow rate are controlled to the same conditions. An optical system 7 constituted of both the cells or the like is preferably stored in a purging means 14 which is filled with nitrogen gas or the like. The laser beams L whose frequency is modulated from a laser beam source 1 for measurement are divided into two sections by a half mirror 12, each of which is admitted into the respective cells. The detection signals of the first and second detectors 5, 6 are formed into digital and subjected to power correction, and impurity which is H₂O, for example, is measured as a spectrum difference.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.11.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998 Japanese Patent Office

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

書誌

- (19)【発行国】日本国特許庁 (J P)
 (12)【公報種別】公開特許公報 (A)
 (11)【公開番号】特開平 1 0 - 2 8 1 9 8 8
 (43)【公開日】平成 1 0 年 (1 9 9 8) 1 0 月 2 3 日
 (54)【発明の名称】ガス分析方法及びガス分析装置
 (51)【国際特許分類第 6 版】

G01N 21/39

【 F I 】

G01N 21/39

- 【審査請求】未請求
 【請求項の数】 9
 【出願形態】 O L
 【全頁数】 1 3
 (21)【出願番号】特願平 9 - 9 1 1 5 8
 (22)【出願日】平成 9 年 (1 9 9 7) 4 月 9 日
 (71)【出願人】
 【識別番号】 0 0 0 2 3 1 2 3 5
 【氏名又は名称】日本酸素株式会社
 【住所又は居所】東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号
 (72)【発明者】
 【氏名】 吳 尚 謙
 【住所又は居所】東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
 (72)【発明者】
 【氏名】 森下 淳一
 【住所又は居所】東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
 (72)【発明者】
 【氏名】 石原 良夫
 【住所又は居所】東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
 (72)【発明者】
 【氏名】 君島 哲也
 【住所又は居所】東京都港区西新橋 1 丁目 1 6 番 7 号 日本酸素株式会社内
 (74)【代理人】
 【弁理士】
 【氏名又は名称】志賀 正武 (外 2 名)

要約

(57) 【要約】

【課題】 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析するための方法と装置の提供。

【解決手段】 測定用レーザ光源 1 と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れるサンプルセル 2 と、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セル 3 と、光源からのレーザ光を第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とに分岐し、該第 1 のレーザ光を前記サンプルセルに入射するとともに、第 2 のレーザ光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段 4 と、各セルから出射した光の強度を測定する第 1、第 2 の検出器 5、6 とを備えた光学系と；サンプルセル内に被測定ガスを供給するガス供給手段と；第 1 の検出器の測定結果を第 2 の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたガス分光分析装置、およびそれを用いたガス分析方法。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体レーザを光源とする吸収分光方式の微量ガス不純物分析方法に関し、更に詳しくはアンモニアガス、シランガスなど近赤外波長域に干渉吸収がある被測定ガス種の干渉吸収の影響を除去し、これらのガス中の微量水分などの不純物濃度を高感度、高精度、リアルタイムで分析するための技術に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体レーザを光源とする吸収分光分析方法是従来より各種の方法が提案されている。これら従来技術の共通した特徴として、使用される光源の波長域において、被測定ガスが透明であることと、被測定不純物分子の吸収によって光パワーが減衰されることである。すなわち、これらの方法は、同一波長における二種類のガス（被測定ガスと被測定不純物ガス）の吸収の差を利用して不純物の定量分析を行うものであり、従って被測定ガスの透明性が測定の本須条件となる。しかしながら、近赤外波長域においては多くのガス種の分子が倍音吸収バンド及び結合音吸収バンドを持つ。同一波長域において被測定ガスも被測定不純物も吸収がある場合、特に被測定ガスの吸光度が被測定不純物の吸光度より大きくなると、このような被測定ガスの干渉吸収に邪魔されて、従来の測定方法では高感度、高精度の測定は不可能である。また、測定感度を高めるために、光源からのノイズを如何に低減するかは重要な課題である。ノイズを低減するためにデュアルビーム測定法が使用されている。従来の測定方法ではノイズだけが除去の対象となるが、被測定ガスの干渉吸収及びパージボックス中（セルの外）に残留された被測定不純物の吸収の影響がある場合、それを同時に除去することができない。従来のデュアルビーム測定法でノイズを除去するには主に二種類の方法が使われている。一つは、使用されている二つの光検出器に入射する光パワーを調整してパワーのバランスを取ってから光電変換を行い、更に差動増幅器によってノイズをキャンセルする。もう一つは光検出器の後、ロックイン増幅器の前にある電流／電圧変換プリアンプの増幅利得を調整することにより、二つチャンネルのプリアンプの出力をバランスさせてから差動増幅器を使用してノイズを除去する。これらの方法はいずれにしても時間領域の微小アナログ信号レベルでの調整であり、周波数領域のノイズを最大限に除去することができなくて、また装置の調整が難しいなどの欠点がある。

【0003】従来の分析装置の一例を図3に示す。従来の分析装置は、半導体レーザ1（光源）と、集光レンズ11とハーフミラー12とミラー13とを備え、該半導体レーザ1から出射した光を二つの光路に分岐する光分岐手段4と、分岐された光の一方を入射可能に配置されたサンプルセル2と、該サンプルセル2から出射した光の強度を測定する第1の検出器5と、分岐された他方の光を入射可能に配置された第2の検出器6と、第1の検出器5と第2の検出器6のそれぞれに接続された第1，第2のロックイン増幅器21，22と第1，第2のADコンバータ23，24、及び第1，第2のADコンバータ23，24からの信号を入力し、サンプルセル2中の被測定ガスの不純物濃度を計測および表示するコンピュータ25とを備えている。サンプルセル2には、半導体レーザ1の素子を駆動させるためのレーザ駆動部1aが接続されている。また、サンプ

ルセル 2 には、被測定ガスを該セル内に導入しかつ排出するガス供給手段 9 が設けられている。

【0004】従来の分析装置によって測定した結果を図 4 ~ 図 7 に例示する。図 4 と図 5 はそれぞれ、 $1.37\mu\text{m}$ 波長帯域において測定された NH_3 と H_2O 、 $1.38\mu\text{m}$ 波長帯域において測定された SiH_4 と H_2O の吸収スペクトルである。図 4 と図 5 から分かるように、被測定ガスである NH_3 、 SiH_4 中の微量不純物 H_2O を測定する場合には、 NH_3 あるいは SiH_4 の干渉吸収によって測定が邪魔されている。図 6 は NH_3 ガス中に H_2O を添加して測定したスペクトルであり、図 7 は図 6 の結果に基づいて作成した検量線である。 NH_3 干渉吸収の存在により、 H_2O 濃度の変化に対して測定された吸収スペクトルのピーク値が直線的に変化しないことが示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】このように従来の方法では、被測定ガスの干渉吸収及びパージボックス中（セルの外）に残留された被測定不純物の吸収の影響がある場合、それを同時に除去することができない。結論として、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析するために被測定ガスの干渉吸収、光源からのノイズとパージボックス中（セルの外）に残留された被測定不純物の吸収の影響を同時に除去する必要がある。本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析するための方法と装置の提供を課題としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の請求項 1 に係る発明は、測定用レーザー光を第 1 のレーザー光と第 2 のレーザー光とに分岐し、第 1 のレーザー光を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れたサンプルセルを通しその光強度を測定する第 1 の光路と、第 2 のレーザー光を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れたキャンセルセルを通しその光強度を測定する第 2 の光路とにそれぞれ入射し、第 1 の光路の測定結果を第 2 の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定するガス分析方法であって、前記第 1 の光路と第 2 の光路の光路長を同一にし、かつ前記サンプルセル内のガス圧と、キャンセルセル内のガス圧とを同一にしながら測定を行うことを特徴とするガス分析方法である。請求項 2 に係る発明は、前記第 1 の光路と第 2 の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセルセルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることを特徴とする請求項 1 記載のガス分析方法である。請求項 3 に係る発明は、各測定波長毎に、前記第 1 の光路と第 2 の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第 2 の光路側の測定結果に、第 1、第 2 の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第 1 の光路の測定結果を第 2 の光路の測定結果から差し引くことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガス分析方法である。請求項 4 に係る発明は、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載のガス分析方法である。

【0007】請求項 5 に係る発明は、測定用レーザー光源と、主成分ガス中の不純物を測

定すべき被測定ガスを入れるサンプルセルと、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セルと、該光源からのレーザ光を第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とに分岐し、該第 1 のレーザ光を前記サンプルセルに入射するとともに、第 2 のレーザ光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段と、サンプルセルから出射した光の強度を測定する第 1 の検出器と、キャンセル用セルから出射した光の強度を測定する第 2 の検出器とを備え、光分岐手段のレーザ光分岐位置からサンプルセルを経て第 1 の検出器までの第 1 の光路と、該レーザ光分岐位置からキャンセル用セルを経て第 2 の検出器までの第 2 の光路との光路長を同一とした光学系と、前記サンプルセル内に主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを供給するとともに、サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にするガス均圧供給手段と、前記第 1 の検出器と第 2 の検出器から出力された測定結果を入力し、第 1 の検出器の測定結果を第 2 の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたガス分析装置である。請求項 6 に係る発明は、前記サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第 1 の検出器と第 2 の検出器の受光特性を同じとして構成したことを特徴とする請求項 5 記載のガス分析装置である。請求項 7 に係る発明は、前記処理手段が、各測定波長毎に、前記第 1 の検出器と第 2 の検出器からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第 2 の検出器の測定結果に、第 1、第 2 のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第 1 の検出器の測定結果を第 2 の検出器の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有していることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のガス分析装置である。請求項 8 に係る発明は、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段を設けたことを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか 1 項記載のガス分析装置である。請求項 9 に係る発明は、前記第 1 の光路と第 2 の光路との光路長が同一になるように、第 2 の検出器またはキャンセル用セルと第 2 の検出器、或いは第 1 の検出器またはサンプルセルと第 1 の検出器の距離を移動可能としたことを特徴とする請求項 5 から 8 のいずれか 1 項記載のガス分析装置である。

【0008】 本発明は、被測定ガスの入ったサンプルセルと、不純物を含まないキャンセル用ガスの入ったキャンセル用セルに、2 分割したレーザ光をそれぞれ入射し、双方のセルからの出射光強度を測定し、サンプルセル側の結果からキャンセル用セル側の結果を差し引くことによって被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定する。従って、測定波長域に吸収を持つ主成分ガス中の微量不純物を測定する場合でも、主成分ガスの吸収に影響されずに不純物を正確に測定することが可能となる。本発明は、サンプルセル側の第 1 の光路と、キャンセル用セル側の第 2 の光路の光路長を同一にし、かつサンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にしながら測定を行うことによって、双方の光路長の差によって生じる誤差と、双方のセル内の差圧により生じる誤差の両方を無くすことができ、極めて高精度の測定が可能となる。

【0009】

【発明の実施の形態】 図 1 は本発明に係るガス分析装置の一形態を示す図である。このガス分析装置は、測定用レーザ光源 1 と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガス A を入れるサンプルセル 2 と、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガス

Bを入れるキャンセル用セル3と、該光源1からのレーザ光Lを第1のレーザ光L1と第2のレーザ光L2とに分岐し、該第1のレーザ光L1をサンプルセル2に入射するとともに、第2のレーザ光L2を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段4と、サンプルセル2から出射した光の強度を測定する第1の検出器5と、キャンセル用セル3から出射した光の強度を測定する第2の検出器6とを備えた光学系7と；サンプルセル2内に被測定ガスAを供給するとともに、サンプルセル2内のガス圧と、キャンセル用セル3内のガス圧とを同一にするガス均圧供給手段8と；第1の検出器5と第2の検出器6から出力された測定結果を入力し、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引くことにより、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段10とを備えた構成になっている。

【0010】測定用レーザ光源1としては、周波数変調が可能な半導体レーザ光源が好適に使用される。レーザ駆動部1aは、半導体レーザの注入電流及び変調信号を供給し、レーザ素子の温度も制御する。測定するときに、レーザ素子温度をコントロールすることによって、レーザの発振波長を被測定不純物の吸収線波長の近くまで変化させてからレーザ素子の温度が一定になるように制御する。レーザの注入電流を変えることによって、半導体レーザの波長を一定の間隔で変化させて行き、吸収スペクトルを測定する。なお、測定用レーザ光源1および駆動部1aの構成は本例示に限定されることなく、発光ダイオードなどの光源を用いても良い。

【0011】本形態において、光学系7の分岐手段4は、測定用レーザ光源1から出射した周波数変調されたレーザ光Lをコリメートする集光レンズ11と、その光パワーの一部を透過し、他部を直交する方向に反射させ、透過光である第1のレーザ光L1と反射光である第2のレーザ光L2とに、光パワー比がほぼ1:1となるように二分するハーフミラー12と、ハーフミラー12を透過した第1のレーザ光L1を直交方向に反射させてサンプルセル2に入射させるミラー13とを備えている。なお、この分岐手段4は本例示に限定されることなく、近赤外光の透過率の良い導波路型光結合器や光ファイバ結合器(光カプラ)を用いた構成としても良い。

【0012】サンプルセル2と、キャンセル用セル3は、形状、材質、寸法が同じものの、すなわち同一の光学特性を有するセルを使用する。本例示では、長さ数10cm以上、内径20mm程度の中空円筒状をなしたセルを使用している。これらのセル2,3の両端に設けられた窓はプリズム角を持っている。第1,第2の検出器5,6は、レーザ光Lの出力光を高感度で検出可能な受光素子が使用され、双方で同じ受光特性を有するものが使用される。

【0013】光源1と、二つのセル2,3と、光分岐手段4と、二つ検出器5,6とからなる光学系7は、その内部を窒素ガスなどの測定波長域に大きな吸収を持たないガスで満たし、水分などの大気中の成分の浸入を防ぐパージ手段14に收容することが望ましい。具体的には、光学系7を密閉可能な外装体で包囲し、その外装体に窒素ガス等のパージガスボンベからのパージガスを供給するパージラインと、排気部とを備えたパージ手段などを用いて良い。このように光学系7をパージ手段14内に收容することにより、光学系7内でのセル2,3透過部分以外のレーザ光路上での余分な吸収(大気成分のうち水分やCO₂による吸収)を防ぐことができ、測定精度を高めることができる。

【0014】前記ガス均圧供給手段8は、図2に示すように、サンプルセル2内に被測定ガスAを導入するサンプルライン31と、キャンセル用セル3内にキャンセル用ガスBを供給するキャンセルライン32と、サンプルセル2とキャンセル用セル3からガスを排出するための排出ライン33, 34と、これら排出ライン33, 34の間に接続された差圧計35と、サンプルセル側の排出ライン37に設けられた圧力計36と、該排出ライン37とキャンセル側の排出ライン38の双方に設けられたコントロール弁39, 40と、これらコントロール弁39, 40の下流側に接続された排気ポンプ41と、サンプル側排気ライン33, 37に設けた圧力計36の測定圧力が設定値になるようにコントロール弁39の開度を調整するための制御装置42と、差圧計35の測定圧力(差圧)がゼロになるように、キャンセル側のコントロール弁40の開度を調整する制御装置43とを備えて構成されている。このガス均圧供給手段8によれば、サンプルセル2とキャンセル用セル3の差圧を常時測定し、双方のセル2, 3の差圧がゼロになるように、キャンセル側のコントロール弁40の開度を調整することによって、双方のセル2, 3の差圧を常時等しくすることができる。

【0015】前記処理手段10は、第1の検出器5からの出力を増幅する第1のロックイン増幅器21と、第2の検出器6からの出力を増幅する第2のロックイン増幅器22と、第1のロックイン増幅器21からの出力信号をデジタル信号に変換する第1のADコンバータ23と、第2のロックイン増幅器22からの出力信号をデジタル信号に変換する第2のADコンバータ24と、これら第1, 第2のADコンバータ23, 24およびD/Aコンバータ26からの出力信号を入力し、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出すると共に、その算出結果を表示するコンピュータ25とを備えている。

【0016】この処理手段10は、各測定波長毎に、第1の検出器5側と第2の検出器6側からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器6側の測定結果に、第1, 第2のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引いて、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出するようになっている。コンピュータ25による算出結果は、ディスプレイ画面上に映し出し、吸収スペクトルグラフのチャートとして記録し、記録媒体に保存可能になっている。

【0017】このガス分析装置において、光分岐手段4のレーザ光分岐位置、すなわちハーフミラー12からサンプルセル2を経て第1の検出器5までの第1の光路と、ハーフミラー12からキャンセル用セル3を経て第2の検出器6までの第2の光路との光路長は、同一とされている。第1の光路長は、ハーフミラー12からミラー13までの光路aと、ミラー13からサンプルセル1の入射窓までの光路bと、サンプルセル2の出射窓から第1の検出器5までの光路cと、サンプルセル2の長さの合計であり、第2の光路長は、ハーフミラー12からキャンセル用セル3の入射窓までの光路dと、キャンセル用セル3の出射端から第2の検出器6までの光路eとキャンセル用セル3の長さの合計である。ここで、双方のセル長は同一であるから、双方のセル長を除く、第1の光路長($a + b + c$)と第2の光路長($d + e$)を比較すると、双方のセル2, 3を相対位置とし、かつ第1, 第2の検出器5, 6を相対位置に配置すると、ハーフミラー12から

ミラー 13 までの光路 a の分だけ第 1 の光路が長くなる。そこで、両方の光路長を等しくするために、例えば第 2 の光路における光路 d と光路 e の少なくとも一方の長さを、光路 b と光路 c に対して長目に設定し、両方の光路長を等しくすれば良い。

【0018】また、図 1 に示した装置では、サンプルセル 2 を含む第 1 の光路の長さ、キャンセル用セル 3 を含む第 2 の光路の長さが同一になるように、第 2 の検出器 6 を XY ステージ 18 に取り付けてある。すなわち、第 2 の検出器 6 の位置を微調整可能な構造とすることで、キャンセル用セル 3 の出射端から第 2 の検出器 6 までの光路 e を可変とすることで、サンプルセル 2 を含む第 1 の光路の長さ、キャンセル用セル 3 を含む第 2 の光路の長さが同一となるように微調整できるようになっている。さらに、コンピュータ 25 からの出力信号を D/A コンバータ 26 を通して XY ステージ 18 に接続し、第 2 の検出器 6 の位置をコンピュータ 25 で制御することが望ましい。

【0019】次に、本発明に係るガス分析方法の一形態について、前記のように構成されたガス分析装置を用いたガス分析を例として説明する。ここで、被測定ガス A としては、典型的には NH_3 、 SiH_4 のように、測定すべき微量不純物、例えば水分 (H_2O) の測定波長域に、干渉吸収が存在する NH_3 、 SiH_4 などのガスを主成分としたガスである。これらの被測定ガスは、従来法による分析では、 NH_3 あるいは SiH_4 の干渉吸収によって、 H_2O などの微量不純物の吸収スペクトルを正確に測定することが困難なガス種である。なお、被測定ガス A は、この例示に限らず窒素、酸素、アルゴン、半導体原料ガスなど他のものでも良い。

【0020】光源である半導体レーザー 1 から出射された周波数変調されたレーザー光 L は、集光レンズ 11 でコリメートされてから、ハーフミラー 12 によって第 1 のレーザー光 L1 と第 2 のレーザー光 L2 に、光パワー比がほぼ 1 : 1 に二分化される。第 1 のレーザー光 L1 は、ミラー 13 で反射された後、サンプルセル 2 に入射され、被測定ガス A の入ったセル 2 内を通過し、第 1 の検出器 5 に入る。第 2 のレーザー光 L2 は、不純物を含まない主成分ガス (被測定ガス A の主成分ガスのみ) であるキャンセル用ガス B の入ったキャンセル用セル 3 を通過した後、第 2 の光検出器 6 に入る。第 1、第 2 の検出器 5、6 に入った光は、電気信号に変換されてから、それぞれロックイン増幅器 21、22 に入れる。

【0021】ロックイン増幅器 21、22 の参照信号は半導体レーザーの変調信号と同一であるか、またはその 2 倍波を使用する。ロックイン増幅器 8、9 の出力信号はそれぞれ AD コンバータ 11、12 によってデジタル信号に変換されてから、同時にパソコン 13 に入力して保存される。レーザー駆動部 10 は半導体レーザーの注入電流及び変調信号を供給し、レーザー素子の温度も制御する。また、測定される不純物成分が大気成分である場合には光学系をパージボックスに入れ、全てを窒素ガスでパージする。測定するときに、レーザー素子温度をコントロールすることにより、レーザーの発振波長を被測定不純物の吸収線中心波長の近くまで変化させてからレーザー素子の温度を一定になるように制御する。レーザーの注入電流を変えることによって、半導体レーザーの波長を一定の間隔で変化させて行き、吸収スペクトルを測定する。サンプルチャンネルとキャンセルチャンネルの測定データの取り込みをステップ毎に二つの AD コンバータから同時に行う。

サンプルセルとキャンセル用セルの圧力と流量を同一条件になるようにコントロールする。

【0022】このガス分析装置は、測定用レーザ光 L を第1のレーザ光 $L1$ と第2のレーザ光 $L2$ とに分岐し、第1のレーザ光 $L1$ を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガス A が入れられたサンプルセル2を通しその光強度を測定する第1の光路と、第2のレーザ光 $L2$ を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガス B が入れられたキャンセル用セル3を通しその光強度を測定する第2の光路とにそれぞれ入射し、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定する。すなわち、本発明方法では、サンプルセル2中の吸収（不純物ガスの吸収+主成分ガスの吸収）からキャンセル用セル3中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。

【0023】この方法において、第1の光路と第2の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることによって、各光路間のバックグラウンド吸収が等しくなり、サンプルセル2中の吸収とキャンセル用セル3中の吸収の差が不純物の吸収のみとなるので、不純物の検出感度を高めることができる。

【0024】この方法において、各測定波長毎に、前記第1の光路と第2の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の光路側の測定結果に、第1、第2の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物をも検出することができる。

【0025】また、この方法において、光学系7全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことにより、光源1から検出器5、6までの各光路を通るレーザ光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。

【0026】さらに、この方法において、第1の光路と第2の光路の光路長を同一にして測定を行うことにより、光源1から検出器5、6までの各光路を通る第1、第2のレーザ光 $L1$ 、 $L2$ が通過する雰囲気成分による僅かな減衰やレーザ光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。

【0027】また、本形態によるガス分析装置は、前述した通り、被測定ガス A を入れるサンプルセル2と不純物を含まないキャンセル用ガス B を入れるキャンセル用セル3を備えた光学系7、ガス供給手段8、及びサンプル側の第1の検出器5とキャンセル側の第2の検出器6から出力された測定結果を入力し、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス A 中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段10とを備えた構成なので、サンプルセル2中の吸収（不純物ガスの吸収+主成分ガスの吸収）からキャンセル用セル3中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 Si

H_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。

【0028】この装置において、サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第1の検出器5と第2の検出器6の受光特性を同じに構成したことによって、サンプル側とキャンセル側の各光路間のバックグラウンド減衰が等しくなり、サンプルセル2中の吸収とキャンセル用セル3中の吸収の差が不純物の吸収のみとなるので、不純物の検出感度を高めることができる。

【0029】また、この装置において、各測定波長毎に第1の検出器5と第2の検出器6からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器6側の測定結果に、第1、第2のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器5の測定結果を第2の検出器6の測定結果から差し引いて、被測定ガスA中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有した処理手段10を用いたことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物を検出することができる。

【0030】また、この装置において、光学系7全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段14を設けたことによって、光源1から検出器5、6までの各光路を通るレーザ光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。

【0031】さらに、この装置において、光分岐手段のレーザ光分岐位置からサンプルセルを経て第1の検出器までの第1の光路と、該レーザ光分岐位置からキャンセル用セルを経て第2の検出器までの第2の光路との光路長を同一にしたことによって、光源1から検出器5、6までの各光路を通る第1、第2のレーザ光L1、L2が通過する雰囲気成分による僅かな減衰やレーザ光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。また、第1の光路と第2の光路との光路長が同一になるように、第2の検出器またはキャンセル用セルと第2の検出器、或いは第1の検出器またはサンプルセルと第1の検出器の距離を移動可能としたので、温度変化や光学系の経時変化によって第1、第2の光路長に差が生じるのを防止でき、測定結果の信頼性を高めることができる。

【0032】また、この装置において、サンプルセル2とキャンセル用セル3内に、被測定ガスAとキャンセル用ガスBを導入するとともに、双方のセル内の圧力を等しくするガス均圧供給手段8を設けたことによって、被測定ガスの圧力変動が生じた場合にも正確に測定を行うことができる。

【0033】

【実施例】

(実施例1)：実施例1としてアンモニア中の微量水分測定を取り上げる。装置の構成は図1と同じである。光源である半導体レーザ1は、 $1.37\mu\text{m}$ 帯のDFBレーザを使用する。レーザの注入電流に4kHzのsin波を加えて直接に周波数変調を掛ける。サンプルセル2とキャンセル用セル3はステンレス鋼製であり、光路長が90cmで、プリユースタ角の窓を持つ。測定する時にサンプルセル2に不純物である H_2O を含んでいる NH_3 ガスを流してセルの圧力を50Torr、流速を400sccmとそれぞれ

一定になるように制御する。キャンセル用セル 3 には、不純物がない純 NH_3 が封入され、圧力が 50 Torr になっている。第 1、第 2 の検出器 5, 6 は、同一型番の Ge フォトダイオードである。ロックイン増幅器 21, 22、AD コンバータ 23, 24 も同様に双方のラインで同一型番のものを用了。光のパワーを分配するためハーフミラー 12 を使用したが、実際にサンプル側とキャンセル側に分配されたパワーの比が 1 : 1.15 であったので、キャンセル係数を 1.2 に指定した。図 8 から図 10 に、このガス分析装置によって測定したスペクトル及び検量線を示す。図 8 はそれぞれサンプルセル 2 側と、キャンセル用セル 3 側の測定結果及び NH_3 の干渉吸収、パージボックス中の残留水分と光源からのノイズを演算によって除去した後の測定結果を示したものである。図 9 は同じ測定条件で水分濃度だけを変化させて測定したスペクトルである。図 10 は検量線であり、良い直線性を示した。

【0034】（実施例 2）：図 2 に示すガス均圧供給手段 8 を設けてガス分析装置を作製した。被測定ガス A は、サンプルライン 31 からサンプルセル 2 内に導入され、圧力計 36、コントロール弁 39 を介して排気ポンプ 41 によって排気される。圧力計 36 はサンプルセル 2 内の圧力を検出するためのもので、ここでは隔膜式絶対圧力計を用いた。本圧力計 36 のフルスケールは 0 ~ 100 Torr であり、その分解能は 0.5 Torr である。圧力計 36 で計測された圧力信号は制御装置 42 に送られ、制御装置 42 で設定した圧力の信号と比較される。その比較回路によって得られた信号は、フィードバック信号として、コントロール弁 39 の開度を制御する。コントロール弁 39 には、ピエゾ素子によってその開度を調整できる弁を用いた。一方、キャンセル用ガス B は流量調整された後、キャンセルライン 32 からキャンセル用セル 3 内に導入され、コントロール弁 40 を介して排気ポンプ 41 によって排気される。サンプルセル排気側とキャンセル用セル排気側に設けられた差圧計 35 は、サンプルセル 2 内の圧力とキャンセル用セル 3 内の圧力を等しくするためのもので、ここでは隔膜式差圧計を用いた。本圧力のフルスケールは 0 ~ 100 Torr であり、その分解能は 0.01 Torr である。差圧計 35 で計測された圧力信号は制御装置 43 に送られた後、圧力（差圧）がゼロとなるような信号としてコントロール弁 40 の開度を調節する。なお、キャンセル用ガス B は必ずしも通気する必要はなく、キャンセル用ガス導入口部に設けられた弁（図示せず）と差圧計 35 と排気ポンプ 41 の間に設けられた弁（図示せず）によって封入してもよい。サンプルセル 2 内の圧力制御性について実験を行った。図 11 にその結果を示す。サンプルガス流量を 200 cc / 分と一定とした時、設定圧力を 10 から 100 Torr まで 10 Torr 刻みで変化させた時の実測圧力は、いずれの設定圧力でも ± 1 Torr 以内であった。また、設定圧力を 50 Torr とし、サンプルガス流量を 100 から 500 cc / 分まで 100 cc / 分刻みで変化させた時の実測圧力は何れの流量においても 50 Torr \pm 2 Torr であった（図 12）。図 12 には、サンプルセルとキャンセル用セルの差圧制御性についての結果も合わせて示す。キャンセル用ガス流量を 100 cc / 分で一定としたとき、差圧は 0.01 Torr 以下であった。以上のように、このガス均圧供給手段を用いれば、サンプルセル 2 内の圧力を任意に、且つ精度よく制御することができ、また、サンプルセル圧力とキャンセル用セル圧力を常に等しく保持することが可能である。さらに、サンプルセル 2 およびキャンセル用セル 3 の差圧がないため、排気系を個別に設けなくと

も、お互いのガスの逆流はない。したがって、排気ポンプは一つでよく、小型化が可能である。

【0035】（実施例3）：図1に示すガス分析装置を用い、光路長調整に関する実験を行った。サンプルセル2に水分を含む N_2 ガスを流す。セルの圧力が50 Torr、ガス流量が300 cc / 分である。キャンセル用セルに50 Torrの純 N_2 を封入する。この場合に測定されたスペクトルを図13、図14に示した。図13は、サンプルセル中の水分濃度が0 ppbのときに測定したものである。この幅が広い吸収線微分スペクトルはセル外部光路中に残留する水分によるものである。吸収線の中心波長においてベースラインが大きくマイナス方向へ凹んでいる。図14はサンプルセル中の水分濃度が28 ppbのときに測定したスペクトルである。幅が広いベースライン信号の上に幅が狭い吸収信号が重なった。これはサンプルセル内の水分吸収によって発生したものである。このように、セル外部の光路中に残留された微量水分が光路長の調整がうまくいかない場合に、測定された吸収スペクトルの形が大きく変わる。これはレーザーの波長を吸収線の中心に固定してガス濃度を測定するとき、特に問題になる。

【0036】上述した問題点を改善するために、セル外部光軸の影響が最小になるように、自動的な調整機構を設置した。具体的には、図1中の第2の検出器6を、XY軸方向で調節できる電動ステージ（XYステージ18）に固定してある。X軸は光軸方向で、Y軸はX軸と直交する水平方向の軸である。XYステージ18は2つのD/Aコンバータ26を介してパソコン25に接続され、XY両方向の移動を制御できるようになっている。制御に使用されているパラメータは中心波長（A点）における測定信号の値と、中心から外れたもう一点（B点）の間の信号差（A - B）を利用する。測定する時に調整の手順として、a . セル圧力の調整を行う b . ベースラインの調整に入るY軸の調整に対しては信号の変動が大きいので、まずY軸の調整を行う（荒調整）。A - Bの値が最小になるように繰り返して荒調整を行う。そして微調整としてX軸の調整を行う。調整する方法は同じである。

c . キャンセル係数の最適化光軸の調整により2つの検出器に入る光パワーの比が変化するので、キャンセル係数の最適化が必要となる。測定データの11点移動平均を取って、平均化されたデータと測定データの差を求める、この差データの分散（あるいは標準偏差）を最小になるようにキャンセル係数を元の値マイナス0.5からプラス0.5まで、0.01のステップで最適化して行き、最適値を探す。図15に、光路長調整後の測定データを示す。また、図16はサンプル内の水分濃度が0 ppbのとき、光路長を同じにした場合の差分スペクトルを示す。

【0037】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば次の効果を奏し得る。本発明に係るガス分析方法は、測定用レーザー光を第1のレーザー光と第2のレーザー光とに分岐し、第1のレーザー光を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスが入れられたサンプルセルを通しその光強度を測定する第1の光路と、第2のレーザー光を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスが入れられたキャンセル用セルを通しその光強度を測定する第2の光路とにそれぞれ入射し、第1の光路の測定結果を第2の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定する。すな

わち、本発明方法では、サンプルセル中の吸収（不純物ガスの吸収＋主成分ガスの吸収）からキャンセル用セル中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。この方法において、第１の光路と第２の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることによって、各光路間のバックグラウンド吸収が等しくなり、サンプルセル中の吸収とキャンセル用セル中の吸収の差が不純物の吸収のみとなるので、不純物の検出感度を高めることができる。またこの方法において、各測定波長毎に、前記第１の光路と第２の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第２の光路側の測定結果に、第１，第２の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第１の光路の測定結果を第２の光路の測定結果から差し引くことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物をも検出することができる。また、この方法において、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことにより、光源から検出器までの各光路を通るレーザー光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。さらに、この方法において、第１の光路と第２の光路の光路長を同一にして測定を行うことにより、光源から検出器までの各光路を通る第１，第２のレーザー光の、雰囲気成分による僅かな減衰やレーザー光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。

【００３８】本発明に係るガス分析装置は、測定用レーザー光源と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れるサンプルセルと、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セルと、該光源からのレーザー光を第１のレーザー光と第２のレーザー光とに分岐し、該第１のレーザー光を前記サンプルセルに入射するとともに、第２のレーザー光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段と、サンプルセルから出射した光の強度を測定する第１の検出器と、キャンセル用セルから出射した光の強度を測定する第２の検出器とを備えた光学系と、前記サンプルセル内に主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを供給するガス供給手段と、前記第１の検出器と第２の検出器から出力された測定結果を入力し、第１の検出器の測定結果を第２の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたものである。サンプルセル中の吸収（不純物ガスの吸収＋主成分ガスの吸収）からキャンセル用セル中の吸収（主成分ガスの吸収）を差し引き、不純物の吸収のみを正確に検出することができるので、 NH_3 、 SiH_4 のような吸収干渉がある被測定ガス中の不純物を高感度、高精度で分析することができる。この装置において、光分岐手段のレーザー光分岐位置からサンプルセルを経て第１の検出器までの第１の光路と、該レーザー光分岐位置からキャンセル用セルを経て第２の検出器までの第２の光路との光路長を同一にしたことによって、光源１から検出器までの各光路を通る第１，第２のレーザー光の雰囲気成分による僅かな減衰やレーザー光の光束密度を均等にすることができ、検出感度をより一層向上させることができる。また、第１の光路と第２の光路との光路長が同一になるように、第２の検出器またはキャンセル用セルと第２の検出

器、或いは第1の検出器またはサンプルセルと第1の検出器の距離を移動可能にしたことによって、温度変化や光学系の経時変化によって第1、第2の光路長に差が生じるのを防止でき、測定結果の信頼性を高めることができる。この装置において、サンプルセルとキャンセル用セル内に、被測定ガスとキャンセル用ガスを導入するとともに、双方のセル内の圧力を等しくするガス均圧供給手段を設けたことによって、被測定ガスの圧力変動が生じた場合にも正確に測定を行うことができる。また、このガス分析装置において、サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第1の検出器と第2の検出器の受光特性を同じに構成したことによって、サンプル側とキャンセル側の各光路間のバックグラウンド吸収が等しくなり、サンプルセル中の吸収とキャンセル用セル中の吸収の差が不純物の吸収のみとなり、不純物の検出感度を高めることができる。また、この装置において、各測定波長毎に第1の検出器と第2の検出器からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第2の検出器側の測定結果に、第1、第2のレーザー光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第1の検出器の測定結果を第2の検出器の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有した処理手段を用いたことによって、測定すべき不純物の吸収を正確に算出でき、極微量の不純物をも検出することができる。また、この装置において、光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段を設けたことによって、光源から検出器までの各光路を通るレーザー光が大気中に含まれる水分などの不純物により減衰されるのを防ぐことができ、水分などの大気中に含まれる成分を不純物として分析を行う場合に、検出感度を一層向上させることができる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 測定用レーザ光を第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とに分岐し、第 1 のレーザ光を、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れたサンプルセルを通しその光強度を測定する第 1 の光路と、第 2 のレーザ光を、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れたキャンセル用セルを通しその光強度を測定する第 2 の光路とにそれぞれ入射し、第 1 の光路の測定結果を第 2 の光路の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを測定するガス分析方法であって、前記第 1 の光路と第 2 の光路の光路長を同一にし、かつ前記サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にしながら測定を行うことを特徴とするガス分析方法。

【請求項 2】 前記第 1 の光路と第 2 の光路が、同じ光学特性を持ち、かつサンプルセルとキャンセル用セルに入れるガスの圧力と流速を同じ条件とすることを特徴とする請求項 1 記載のガス分析方法。

【請求項 3】 各測定波長毎に、前記第 1 の光路と第 2 の光路からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第 2 の光路側の測定結果に、第 1 , 第 2 の光路に分配された光パワーの比である補正係数を乗じた後、第 1 の光路の測定結果を第 2 の光路の測定結果から差し引くことを特徴とする請求項 1 または 2 記載のガス分析方法。

【請求項 4】 光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで置換して測定を行うことを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載のガス分析方法。

【請求項 5】 測定用レーザ光源と、主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを入れるサンプルセルと、不純物を含まない主成分ガスであるキャンセル用ガスを入れるキャンセル用セルと、該光源からのレーザ光を第 1 のレーザ光と第 2 のレーザ光とに分岐し、該第 1 のレーザ光を前記サンプルセルに入射するとともに、第 2 のレーザ光を前記キャンセル用セルに入射する光分岐手段と、サンプルセルから出射した光の強度を測定する第 1 の検出器と、キャンセル用セルから出射した光の強度を測定する第 2 の検出器とを備え、光分岐手段のレーザ光分岐位置からサンプルセルを経て第 1 の検出器までの第 1 の光路と、該レーザ光分岐位置からキャンセル用セルを経て第 2 の検出器までの第 2 の光路との光路長を同一とした光学系と、前記サンプルセル内に主成分ガス中の不純物を測定すべき被測定ガスを供給するとともに、サンプルセル内のガス圧と、キャンセル用セル内のガス圧とを同一にするガス均圧供給手段と、前記第 1 の検出器と第 2 の検出器から出力された測定結果を入力し、第 1 の検出器の測定結果を第 2 の検出器の測定結果から差し引くことにより、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する処理手段とを備えたガス分析装置。

【請求項 6】 前記サンプルセルとキャンセル用セルの光学特性を同じとし、かつ第 1 の検出器と第 2 の検出器の受光特性を同じとして構成したことを特徴とする請求項 5 記載のガス分析装置。

【請求項 7】 前記処理手段が、各測定波長毎に、前記第 1 の検出器と第 2 の検出器からの出力を同時にデジタル信号に変換し、第 2 の検出器の測定結果に、第 1 , 第 2 のレーザ光の光パワーの比である補正係数を乗じた後、第 1 の検出器の測定結果を第 2 の検出

器の測定結果から差し引いて、被測定ガス中の不純物の吸収スペクトルを算出する手段を有していることを特徴とする請求項 5 または 6 記載のガス分析装置。

【請求項 8】 光学系全体を測定波長域に実質的に吸収のないガスで包囲するパージ手段を設けたことを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか 1 項記載のガス分析装置。

【請求項 9】 前記第 1 の光路と第 2 の光路との光路長が同一になるように、第 2 の検出器またはキャンセル用セルと第 2 の検出器、或いは第 1 の検出器またはサンプルセルと第 1 の検出器の距離を移動可能としたことを特徴とする請求項 5 から 8 のいずれか 1 項記載のガス分析装置。

図の説明

【図面の簡単な説明】

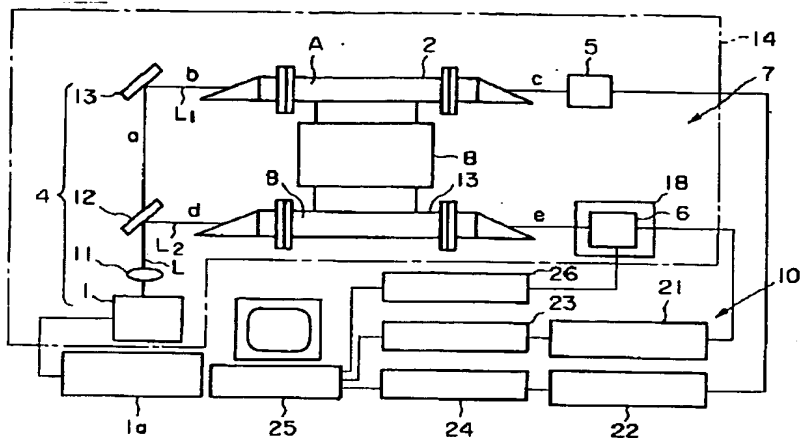
- 【図 1】 本発明に係るガス分析装置の一形態を示す構成図。
- 【図 2】 同じ装置に設けられたガス均圧供給手段を示す構成図。
- 【図 3】 従来のガス分析装置を示す構成図。
- 【図 4】 図 3 のガス分析装置で分析した NH_3 の吸収スペクトル。
- 【図 5】 同じく SiH_4 及び H_2O の吸収スペクトル。
- 【図 6】 NH_3 ガス中に H_2O を添加して測定したスペクトル。
- 【図 7】 図 6 の結果に基づいて作成した検量線。
- 【図 8】 本発明に係る図 1 の装置で分析した NH_3 と H_2O の吸収スペクトル。
- 【図 9】 同じく NH_3 中の H_2O 量を変化させた吸収スペクトル。
- 【図 10】 図 9 の結果に基づいて作成した検量線。
- 【図 11】 本発明の実施例において、サンプルセル内の圧力変化を示すグラフ。
- 【図 12】 同じくサンプルセル内の圧力定常化を示すグラフ。
- 【図 13】 本発明の実験例において、サンプル中の水分濃度ゼロの時の光路上水分による吸収を示すスペクトル。
- 【図 14】 同じくサンプル中の水分濃度を 28 ppb とした時のサンプル中水分と光路上水分による吸収スペクトル。
- 【図 15】 光路長を同じに調整した時の測定スペクトル。
- 【図 16】 同じく光路長を同じに調整し、サンプル中水分がゼロのときの差分スペクトル。

【符号の説明】

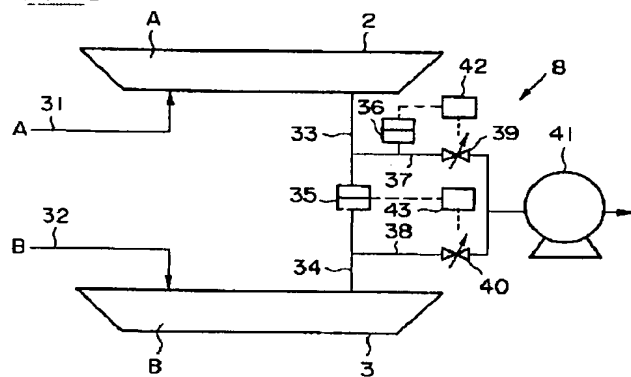
- 1 測定用レーザ光源
- 2 サンプルセル
- 3 キャンセル用セル
- 4 光分岐手段
- 5 第 1 の検出器
- 6 第 2 の検出器
- 7 光学系
- 8 ガス均圧供給手段
- 10 処理手段

図面

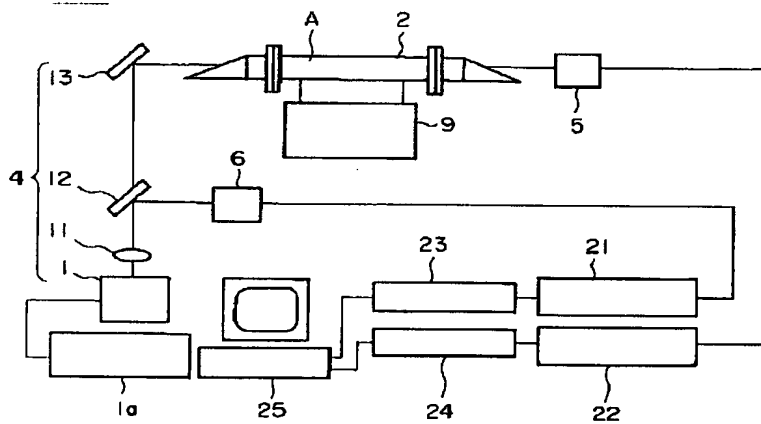
【図 1】



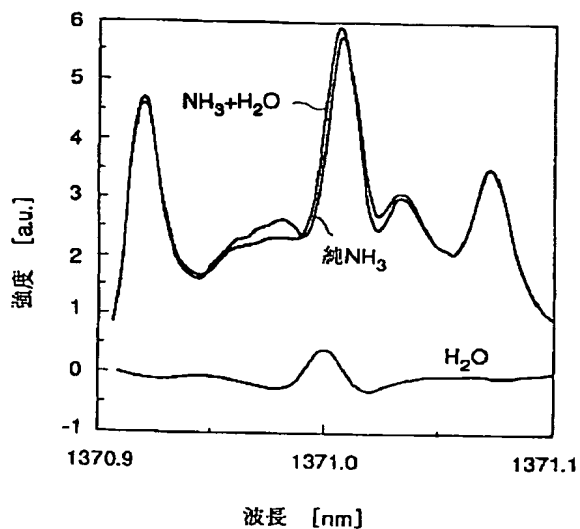
【図 2】



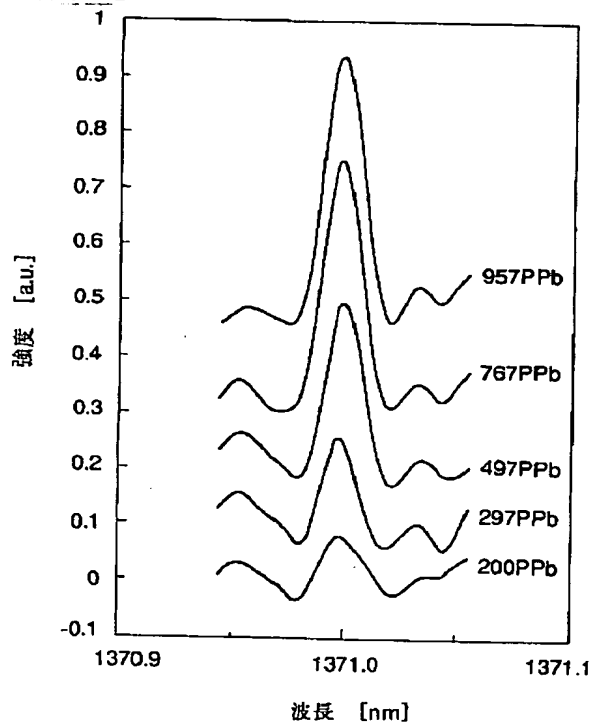
【図 3】



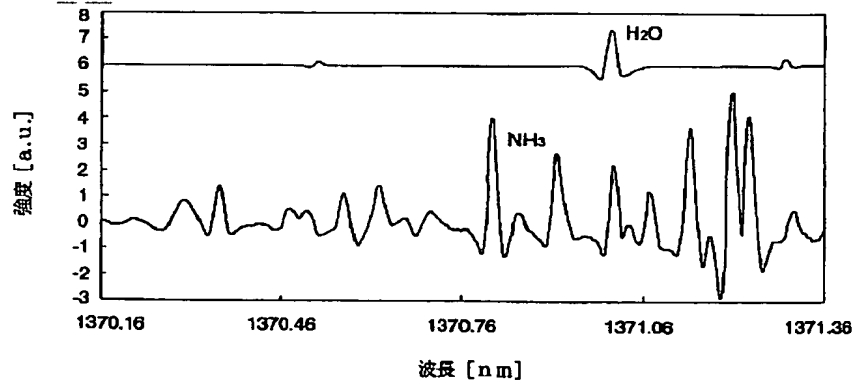
【図 8】



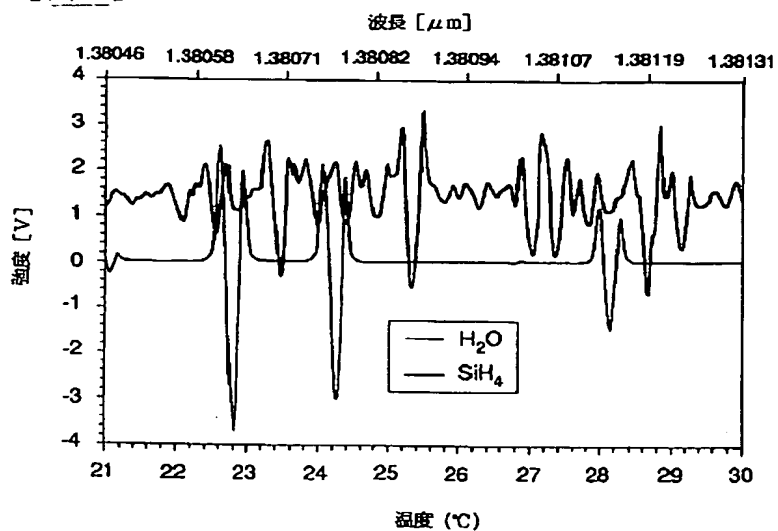
【图 9】



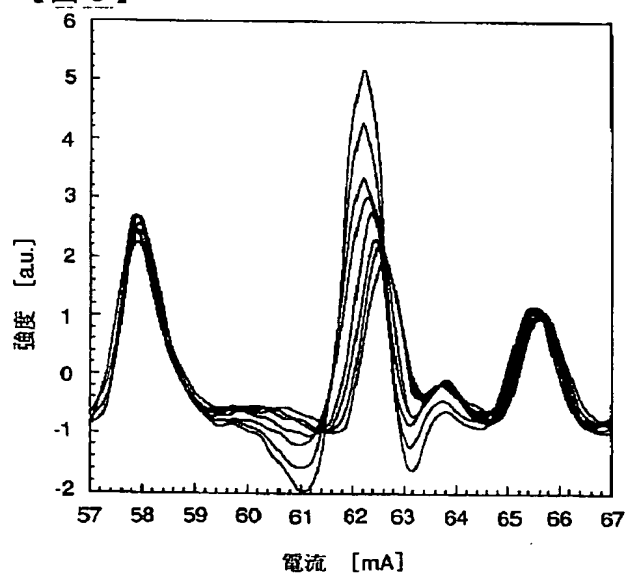
【图 4】



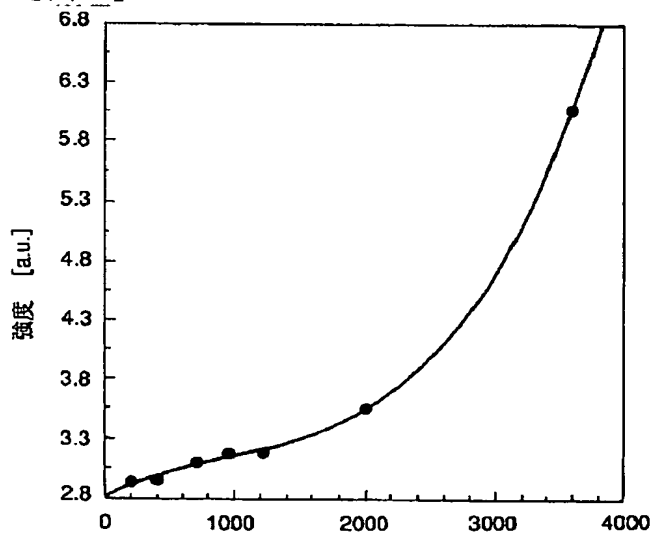
【図 5】



【図 6】

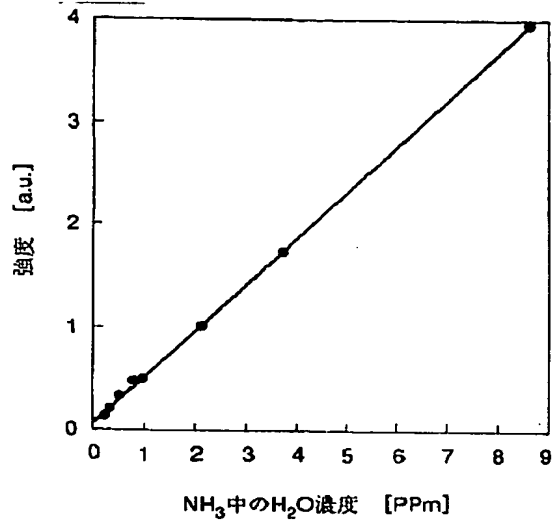


【図 7】

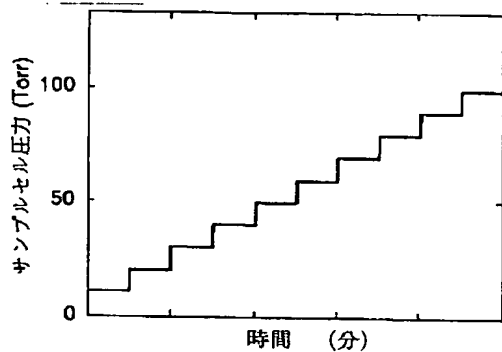


NH₃中のH₂O濃度 [PPb]

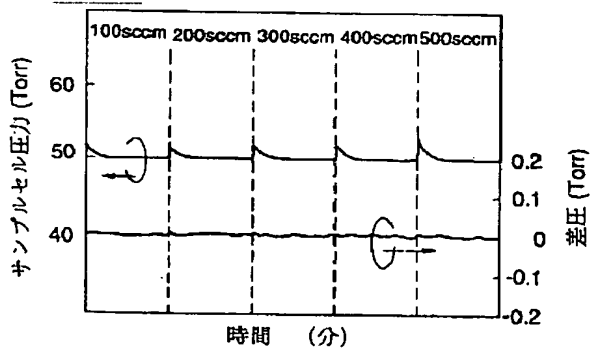
【図 1 0】



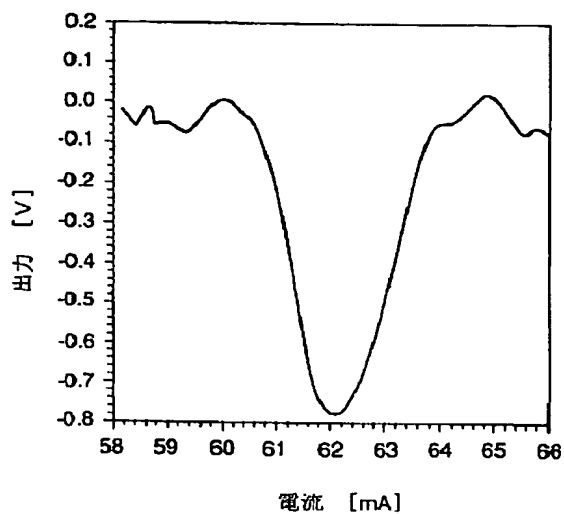
【図 1 1】



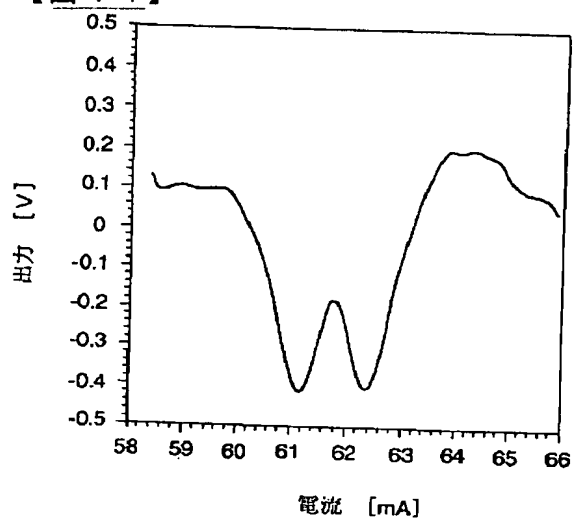
【図 1 2】



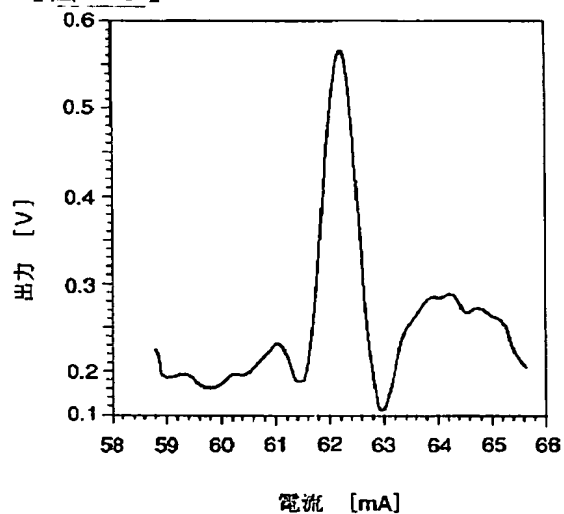
【図 1 3】



【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】

